Japanese Kokai Patent Application No. Sho 62[1987]-127281

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Translation Company,
Custom Division, P.O. Box 4828, Austin, TX 78765 USA

Code: 393-43336

JAPANESE PATENT OFFICE
PATENT JOURNAL
KOKAI PATENT APPLICATION NO. SHO 62[1987]-127281

Int. Cl.[4]:	B 41 M 5/18
Sequence Nos. for Office Use:	7447-2H
Application No.:	Sho 60[1985]-266848
Application Date:	November 27, 1985
Publication Date:	June 9, 1987
No. of Inventions:	1 (Total of 6 pages)
Examination Request:	Not requested

HEAT-SENSITIVE RECORDING MATERIAL

Inventor: Kiyotaka Iiyama
Ricoh Co., Ltd.
1-3-6 Nakamagome
Ota-ku, Tokyo

Norio Kurusu
Ricoh Co., Ltd.
1-3-6 Nakamagome
Ota-ku, Tokyo

Applicant: Ricoh Co., Ltd.
1-3-6 Nakamagome
Ota-ku, Tokyo

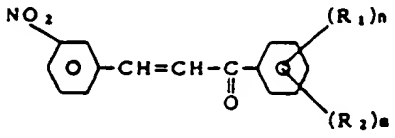
Agent: Toshiaki Ikeura,
patent attorney

[There are no amendments to this patent.]

Claim

Heat-sensitive recording material, characterized by installing a leuco dye layer and a developer layer on a support, and an interlayer containing at least one of the compounds represented by the general formula below:

General formula



(R_1 and R_2 represent hydrogen, straight-chain or branched alkyl group of 1-8 carbon atoms, cycloalkyl group, aryl group, aralkyl group, halogen, or nitro group; R_1 and R_2 may be the same or different; n and m represent integers of 0-5).

Detailed explanation of the invention

Field of the technology

The present invention concerns improvement of reliability of recorded images of heat-sensitive recording materials using leuco dyes and developers.

Conventional technology

In general, heat-sensitive recording materials comprise a heat-sensitive color layer of mainly heat-sensitive coloration composition installed on a support such as paper, synthetic paper, plastic films, etc., and by heating with a thermal head, thermal pen, laser light, etc., color images are obtained. Compared with other recording materials, such recording materials have the advantages of not needing cumbersome processes of development, fixation, etc., rapid processing with simple devices, no noise, no environmental pollution, low cost, etc., and have been widely used in copying, computers, faxes, tickets, labels, recorders, etc. In general, the thermal color compositions used in such heat-sensitive recording materials comprise coloring materials and developers that make the coloring materials form colors upon heating. The coloring materials are usually colorless or lightly colored leuco dyes such as lactones, lactams, spiropyrans, etc., and the developers are various acidic materials such as organic acids, phenolic materials, etc. The recording materials using such combinations of coloring agents and developers provide brightly colored images with high background whiteness, and excellent weather resistance of the image (dye image), thus widely used.

However, even such heat-sensitive recording materials can not be said to be sufficient, and have many problems. One of the biggest problems is reliability of the images. Namely, coloration by simple application of heat with short access time is a simple operation without fixation, thus if heat is reapplied, recoloration may occur, causing the recording

materials to have low reliability. To overcome such drawbacks, diazo thermal recording method, thermal transfer recording method, etc., have been proposed. In the diazo thermal recording method, the background coloration is prevented by light exposure after thermal recording or thermal recording after light exposure. However, in this process, background yellowing and fogging may occur easily and the image part may have low light resistance. On the other hand, in the thermal transfer recording method, thermally fusible materials are transferred together with carbon, etc., to plain paper, with high image reliability, but there are problems of resolution and the requirement of transfer paper as well as receptor, resulting in increased cost for using two sheets of paper.

Methods are proposed for prevention of background recoloration in leuco heat-sensitive recording materials. For example, in Japanese Kokai Patent Application Nos. Sho 55[1980]-51590 and Sho 58[1983]-123535, recoloration is prevented by light exposure after recording. However, in this case, the fixation is still not sufficient, and sometimes, the initial color density may be very poor.

Recently, background fixation using photopolymerizable materials has been proposed (Japanese Patent Application No. Sho 59[1984]-99998). The fixation is good by thermal pen, thermal plates, but it was is not sufficient with thermal head.

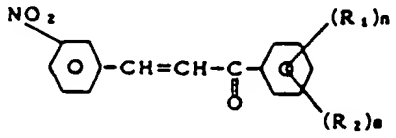
Objective

It is an object of the present invention to provide heat-sensitive recording materials with markedly reduced recoloration by heat, namely, with improved recoloration prevention effects.

Configuration

The present invention proposes heat-sensitive recording materials, characterized by installing a leuco dye layer and a developer layer on a support, and an interlayer containing at least one of the compounds represented by the general formula (I) below.

General formula



(I)

(R_1 and R_2 represent hydrogen, straight-chain or branched alkyl group of 1-8 carbon atoms, cycloalkyl group, aryl group, aralkyl group, halogen, or nitro group; R_1 and R_2 may be that same or different; n and m represent integers of 0-5).

The compounds represented by the above general formula (I) can be used alone, and can be polymerized photochemically with high sensitivity, without using photopolymerization initiators or sensitizers. Especially, the nitro group at the meta position

displays the highest photosensitivity, while substituents on the other benzene ring would not have any effect. On the other hand, compared with the m-nitro group, the p-nitro group would have very low photosensitivity. Similar effects can be observed in photochemical polymerization in solutions, thus it seems that the dominating factor of the photosensitivity is in the molecular electronic state, rather than in the crystal structure. While solid-state photopolymerization is described in, e.g., Solid State Photochemistry, Schmidt et al., "Monograph in Modern Chemistry," Weinheim, New York (1976); Chemical Review, Vol. 83, No. 1 (1983), etc., no compounds of the above general formula of the present invention have been suggested.

Specific examples of the chalcone compounds of the above general formula used in the present invention are as follows.

1-Phenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one
1-p-Methylphenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one
1-m-Methylphenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one
1-p-Ethylphenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one
1-Isopropylphenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one
1-p-Isopropenylphenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one
1-p-Chlorophenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one
1-2,4,6-Trimethylphenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one
1-2,4-Dimethylphenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one
1-m-Chlorophenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one
1-p-Butylphenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one
1-p-Octylphenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one
1-p-Methoxyphenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one
1-p-Phenylphenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one

1-p-Benzylphenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one

1-p-Benzyloxyphenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one

The leuco dyes used in the present invention may be used alone or as mixtures thereof. Said leuco dyes may be chosen from dyes commonly used in heat-sensitive materials, e.g., triphenylmethane, fluoran, phenothiazine, auramine, spiropyran, indolinophthalide leuco compounds, etc. Specific examples of leuco dyes are given below.

3,3-Bis(p-dimethylaminophenyl)phthalide

3,3-Bis(p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalide (also known as Crystal Violet Lactone)

3,3-Bis(p-dimethylaminophenyl)-6-diethylaminophthalide

3,3-Bis(p-dimethylaminophenyl)-6-chlorophthalide

3,3-Bis(p-dibutylaminophenyl)phthalide

3-Cyclohexylamino-6-chlorofluoran

3-Dimethylamino-5,7-dimethylfluoran

3-Diethylamino-7-chlorofluoran

3-Diethylamino-7-methylfluoran

3-Diethylamino-7,8-benzofluoran

3-Diethylamino-6-methyl-7-chlorofluoran

3-(N-p-Tolyl-N-ethylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran

3-Pyrrolidino-6-methyl-7-anilinofluoran

2-[N-(3'-Trifluoromethylphenyl)amino]-6-diethylaminofluoran

2-[3,6-Bis(diethylamino)-9-(o-chloroanilino)xanthylbenzoic acid lactam]

3-Diethylamino-6-methyl-7-(m-trichloromethylanilino)fluoran

3-Diethylamino-7-(o-chloroanilino)fluoran

3-Dibutylamino-7-(o-chloroanilino)fluoran

3-(N-Ethyl-N-amylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran

3-(N-Methyl-N-cyclohexylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran
3-Diethylamino-6-methyl-7-anilinofluoran
3-(Diethylamino)-5-methyl-7-(N,N-dibenzylamino)fluoran
Benzoyl leuco methylene blue
6'-Chloro-8'-methoxybenzoindolinopyrylospiran[transliteration]
6'-Bromo-3'-methoxybenzoindolinopyrylospiran
3-(2'-Hydroxy-4'-dimethylaminophenyl)-3-(2'-methoxy-5'-chlorophenyl)phthalide
3-(2'-Hydroxy-4'-dimethylaminophenyl)-3-(2'-methoxy-5'-nitrophenyl)phthalide
3-(2'-Hydroxy-4'-diethylaminophenyl)-3-(2'-methoxy-5'-methylphenyl)phthalide
3-(2'-Methoxy-4'-dimethylaminophenyl)-3-(2'-hydroxy-4'-chloro-5'-methylphenyl)phthalide
3-Morpholino-7-(N-propyltrifluoromethylanilino)fluoran
3-Pyrrolidino-7-trifluoromethylanilinofluoran
3-Diethylamino-5-chloro-7-(N-benzyltrifluoromethylanilino)fluoran
3-Pyrrolidino-7-(di-p-chlorophenyl)methylaminofluoran
3-Diethylamino-5-chloro-7-(α-phenylethylamino)fluoran
3-(N-Ethyl-p-toluidino)-7-(α-phenylethylamino)fluoran
3-Diethylamino-7-(o-methoxycarbonylphenylamino)fluoran
3-Diethylamino-5-methyl-7-(α-phenylethylamino)fluoran
3-Diethylamino-7-piperidinofluoran
2-Chloro-3-(N-methyltoluidino)-7-(p-n-butylanilino)fluoran
3-(N-Benzyl-N-cyclohexylamino)-5,6-benzo-7-α-naphthylamino-4'-bromofluoran
3-Diethylamino-6-methyl-7-mesitidino-4',5'-benzofluoran, etc.

In the present invention, the developers that are used for coloring the above leuco dyes upon heating are various electron

acceptors, such as phenolic materials, organic and inorganic acidic materials and their metal salts, aromatic amide compounds, aromatic urea compounds, etc. Specific examples are given below.

Clays, active white clay, activated silica, boric acid, zinc oxide, zinc chloride, aluminum chloride, 4,4'-isopropylidenebisphenol, 4,4'-isopropylidenebis(o-cresol), 4,4'-isopropylidenebis(o-tert-butylphenol), 4,4'-isopropylidenebis(o-chlorophenol), 4,4'-cyclohexylidenebisphenol, 4,4'-bisphenolsulfone, 4-hydroxy-4'-chlorodiphenylsulfone, 4-hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfone, isopropyl p-hydroxybenzoate, isobutyl p-hydroxybenzoate, benzyl p-hydroxybenzoate, p-chlorobenzyl p-hydroxybenzoate, salicylanilide, salicylic acid o-chloroanilide, salicylic acid m-trichloromethylanilide, dimethyl 4-hydroxyphthalate, 2-hydroxy-3-naphthoic acid, benzyl 2-hydroxy-3-naphthoate, 2-hydroxy-3-naphthoic acid anilide, zinc 2-hydroxy-3-naphthoate, zinc chloride/antipyrine complex, methylenebis(oxyethylenethio)diphenol, 4-hydroxyacetophenone, novolak phenol resins, novolak phenylphenol resins, diphenylthiourea di(m-chlorophenyl)thiourea, di(m-trifluoromethylphenyl)thiourea, etc.

In the present invention, various binders may be used for supporting the above leuco dyes and developers on a support, e.g., polyvinyl alcohol, starch and its derivatives, methoxycellulose, hydroxyethylcellulose, carboxymethylcellulose, methylcellulose, ethylcellulose, and other cellulose derivatives; water-soluble polymers such as polyacrylic acid sodium salt, polyvinylpyrrolidone, acrylamide/acrylic acid ester copolymers,

acrylamide/acrylic acid ester/methacrylic acid ester ternary cooplymers, styrene/maleic anhydride copolymer alkali salts, isobutylene/maleic anhydride copolymer alkali salts, polyacrylamide, sodium alginate, gelatins, caseins, etc.; latexes of polyvinyl acetate, polyurethanes, styrene/butadiene copolymers, polyacrylic acid, polyacrylic acid esters, vinyl chloride/vinyl acetate copolymers, polybutyl methacrylate, ethylene/vinyl acetate copolymers, styrene/butadiene/acrylic copolymers, etc.

The fillers used in the present invention are inorganic fine particles such as calcium carbonate, silica, zinc oxide, titanium oxide, aluminum hydroxide, zinc hydroxide, barium sulfate, clays, talc, surface-treated calcium or silica, etc.; organic fine particles such as urea-formalin resins, starch, styrene/methacrylic acid copolymer, polystyrene, etc.

In making the heat-sensitive recording materials of the present invention, a solution of mainly the compounds of the above general formula (I), leuco dyes, developers, and binders is coated on a support such as paper, synthetic paper, etc., and dried.

In the present invention, the amount of leuco dyes used should be 0.2-1.0 g/m^2, developer 0.5-3 g/m^2, and the compounds of the general formula (I) 0.5-5 g/m^2.

Effects

In the heat-sensitive recording materials of the present invention, the compounds of the above general formula (I) are

used as interlayers, and when heated, the interlayer is melted, and the dyes and developers are brought into contact causing coloration, while the compounds of general formula (I) is are converted to high-melting materials, thus uniform heat is applied again, they are not melted and no further contact between the leuco dyes and developers occurs, thus recoloration of the background by heat is prevented.

Examples

Next, the present invention is explained in detail with examples. Parts and % are by weight.

Application Example 1

Each mixture of the composition given below was dispersed using a ball mill to obtain solutions A-D.

Solution A	
3-(N-Methyl-N-cyclohexylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran	10 parts
Hydroxyethylcellulose 10% aqueous solution	10 parts
Water	30 parts
Solution B	
Bisphenol A	30 parts
p-Benzylbiphenyl	20 parts
Polyvinyl alcohol 10% aqueous solution	25 parts
Water	150 parts

Solution C	
Calcium carbonate	20 parts
Stearic acid	2 parts
Methylcellulose 5% aqueous solution	22 parts
Water	60 parts

Solution D	
1-p-Ethylphenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one	30 parts
Hydroxyethylcellulose 10% aqueous solution	30 parts
Water	90 parts

Commercially available wood-free paper (basis weight 50 g/m^2) was coated using a lab rod [transliteration] first with a mixture of solution A:solution C = 1:1 mixture to dry dye adhesion 0.5 g/m^2, dried, then coated with a solution D:solution C = 1:1 to dry adhesion 2 g/m^2 and dried.

Then, [its] further coated with a mixture of solution B:solution
C = 1:1 to dry solids adhesion 4.5 g/m^2, dried, and calendered to give a heat-sensitive recording material.

The heat-sensitive recording material was recorded on using a thermal printing simulator at an input energy of 0.5 mJ/dot to obtain color density 1.25 and background density 0.08. The background was similarly printed after exposure to SM-1500 (mercury lamp, product of Ricoh Co., Ltd.) with 100 memory [sic] to give color density 0.30 and background density 0.09.

Application Example 2

Application Example 1 was repeated using 1-m-methylphenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one in place of the 1-p-ethylphenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one in the solution D of Application Example 1, giving color density 1.25 and background density 0.08, and after exposure to light, color density 0.32 and background density 0.09.

Application Example 3

Application Example 1 was repeated using 1-p-isopropenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one in place of the 1-p-ethylphenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one in the solution D of Application Example 1, giving color density 1.20 and background density 0.08, and after exposure to light, color density 0.25 and background density 0.09.

Both the image and background remained in a stable state even after being stored for several months.

⑲日本国特許庁(JP)　⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)　昭62-127281

⑤1Int.Cl.⁴	識別記号	庁内整理番号	④3公開　昭和62年(1987)6月9日
B 41 M 5/18	101	7447-2H	

審査請求　未請求　発明の数 1　(全6頁)

⑤4発明の名称　感熱記録材料

②1特　願　昭60-266848

②2出　願　昭60(1985)11月27日

⑦2発明者　飯山　清高　東京都大田区中馬込1丁目3番6号　株式会社リコー内

⑦2発明者　栗栖　徳夫　東京都大田区中馬込1丁目3番6号　株式会社リコー内

⑦1出願人　株式会社リコー　東京都大田区中馬込1丁目3番6号

⑦4代理人　弁理士　池浦　敏明

明　細　書

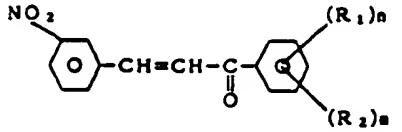
1．発明の名称

感熱記録材料

2．特許請求の範囲

(1) 支持体上にロイコ染料からなる層と顕色剤とからなる層を設け、その中間の層に下記一般式で示される化合物の少なくとも1種を用いたことを特徴とする感熱記録材料。

一般式、



(R_1及びR_2は水素、炭素数1～8の直鎖又は枝状アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン又はニトロ基を表わし、R_1及びR_2は互に異っていてもよい。n及びmは0～5の整数を表わす。)

3．発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は、ロイコ染料と顕色剤を用いた感熱記録材料の記録画像の信頼性の向上に関するものである。

〔従来技術〕

感熱記録材料は一般に紙、合成紙、プラスチックフィルム等の支持体上に熱発色性組成物を主成分とする感熱発色層を設けたもので、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光等で加熱することにより発色画像が得られる。この種の記録材料は他の記録材料に比べて現像、定着等の煩雑な処理を施すことなく、比較的簡単な装置で短時間に記録が得られること、騒音の発生及び環境汚染が少ないこと、コストが安いことなどの利点により、図書、文書などの複写に用いられる他、電子計算機、ファクシミリ、券売機、ラベル、レコーダーなど多方面に亘る記録材料として広く利用されている。このような感熱記録材料に用いられる熱発色性組成物は一般に発色剤と、この発色剤を熱時発色せしめる顕色剤とからなり、発色剤としては、例えば、ラクトン、ラクタム又はスピロピラン環を有する無色又は淡色のロイコ染料が、また顕色剤として

は各種の酸性物質、例えば有機酸やフェノール性物質が用いられる。この発色剤と顕色剤とを組合せた記録材料は特に得られる画像の色調が鮮明であり、かつ地肌の白色度が高く、しかも画像（染料画像）の耐候性が優れているという利点を有し、広く利用されてきている。

しかしながら、このような感熱記録材料も、まだ、十分なものとはいえず、残された大きな問題点のひとつは、画像の信頼性があげられる。即ち、熱印加のみで発色する非常に簡単で、アクセスタイムの短い記録方法という便利さの反面、画像の定着がなされていないために再び熱が加われば、再発色するという画像信頼性の低い記録材料ということである。このような欠点を解決する方法として、ジアゾ感熱記録方法や、熱転写型記録方法等が提案されている。ジアゾ感熱記録方法は、熱印字後露光するか、露光後熱印字することによって、地肌部の発色を防止するものであるが、地肌部の汚染や、地肌カブリを生じやすく、また画像部の耐光性の低さ等の問題がある。一方、熱転写型記録方法は、カーボン等を熱溶融性物質等と共に、普通紙に転写する方法で、画像の信頼性は非常に高いものの、解像性の問題がある他、転写紙と受容紙の2枚を必要とする点でコストアップの問題がある。

また、ロイコ系感熱記録材料においても、地肌部の再発色防止の提案があり、例えば、特開昭55－51580号や特開昭58－123535号公報記載のように、印字後露光することによって再発色を防止する方法が提案されているが、この場合、光感度定着性が不十分であったり、あるいは初期発色濃度が著しく低下する等の問題が残っている。

また、最近、光重合性材料を用いる地肌定着が提案されているが、（特願昭59－99998号）、熱ペンや熱板等の印字では著しい定着効果を示すものの、サーマルヘッドによる記録印字においては、未だ、十分に対応できているものとは言い難い。

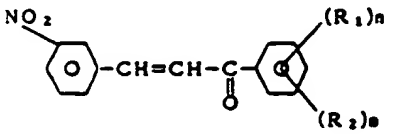
〔目　　的〕

本発明は、熱による再発色が著しく低下され、再発色防止効果に優れた感熱記録材料を提供することを目的とする。

〔構　　成〕

本発明によれば、支持体上にロイコ染料からなる層と、顕色剤からなる層を設け、その中間の層に下記一般式(Ⅰ)で示される化合物の少なくとも1種を用いたことを特徴とする感熱記録材料が提供される。

一般式、



(Ⅰ)

（R_1及びR_2は、水素、炭素数1～8の直鎖又は枝状アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン又はニトロ基を表わし、R_1及びR_2は互いに異っていてもよい。n及びmは、0～5の整数を表わす。）

前記一般式(Ⅰ)で示される化合物は、結晶粒子の状態のまま、光重合開始剤や増感剤を用いることなく、単独で、高感度に光重合する材料である。また、メタ位、ニトロ基導入化合物が最も光感度が高く、この場合もう一方のベンゼン環の置換基の種類にはほとんど影響されない。また、p－位ニトロ基導入体は、o－位ニトロ基に比べかなり光感度が低くなり、また、溶液中での光重合においても同様な結果を示すことから光感度の支配因子は結晶構造よりも分子内の電子状態にあることが推察される。因みに、光固相重合については、例えば、Solid state Photochemistry, Schmidt et al "Monograph in Modern Chemistry", Veinheim New York(1976) や、Chemical Reviews, Vol.83, No.1(1983)等に研究発表があるが、本発明で用いる前記一般式で示される化合物を示唆する記載は見当らない。

本発明で用いる前記一般式のカルコン化合物の具体例としては、

1－フェニル－3－o－ニトロフェニル－プロペン(2)－オン(1)、

1－p－メチルフェニル－3－o－ニトロフェニル－プロペン(2)－オン(1)、

1－o－メチルフェニル－3－o－ニトロフェニル

ープロペン(2)ーオン(1)、

1ーpーエチルフェニルー3ーoーニトロフェニループロペン(2)ーオン(1)、

1ーイソプロピルフェニルー3ーoーニトロフェニループロペン(2)ーオン(1)、

1ーpーイソプロペニルフェニルー3ーoーニトロフェニループロペン(2)ーオン(1)、

1ーpークロロフェニルー3ーoーニトロフェニループロペン(2)ーオン(1)、

1ー2,4,6ートリメチルフェニルー3ーoーニトロフェニループロペン(2)ーオン(1)、

1ー2,4ージメチルフェニルー3ーoーニトロフェニループロペン(2)ーオン(1)、

1ーoークロロフェニルー3ーoーニトロフェニループロペン(2)ーオン(1)、

1ーpーブチルフェニルー3ーoーニトロフェニループロペン(2)ーオン(1)、

1ーpーオクチルフェニルー3ーoーニトロフェニループロペン(2)ーオン(1)、

1ーpーメトキシフェニルー3ーoーニトロフェニループロペン(2)ーオン(1)、

1ーpーフェニルフェニルー3ーoーニトロフェニルプロペン(2)ーオン(1)、

1ーpーベンジルフェニルー3ーoーニトロフェニループロペン(2)ーオン(1)、

1ーpーベンジロキシフェニルー3ーoーニトロフェニループロペン(2)ーオン(1)、

本発明において用いるロイコ染料は単独又は2種以上混合して適用されるが、このようなロイコ染料としては、この種の感熱材料に適用されているものが任意に適用され、例えば、トリフェニルメタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オーラミン系、スピロピラン系、インドリノフタリド系等の染料のロイコ化合物が好ましく用いられる。このようなロイコ染料の具体例としては、例えば、以下に示すようなものが挙げられる。

3,3ービス(pージメチルアミノフェニル)ーフタリド、

3,3ービス(pージメチルアミノフェニル)ー6ージメチルアミノフタリド(別名クリスタルバイオレットラクトン)、

3,3ービス(pージメチルアミノフェニル)ー6ージエチルアミノフタリド、

3,3ービス(pージメチルアミノフェニル)ー6ークロルフタリド、

3,3ービス(pージブチルアミノフェニル)フタリド、

3ーシクロヘキシルアミノー6ークロルフルオラン、

3ージメチルアミノー5,7ージメチルフルオラン、

3ージエチルアミノー7ークロロフルオラン、

3ージエチルアミノー7ーメチルフルオラン、

3ージエチルアミノー7,8ーベンズフルオラン、

3ージエチルアミノー6ーメチルー7ークロルフルオラン、

3ー(Nーpートリルー Nーエチルアミノ)ー6ーメチルー7ーアニリノフルオラン、

3ーピロリジノー6ーメチルー7ーアニリノフルオラン、

2ー(Nー(3'ートリフルオルメチルフェニル)アミノ)ー6ージエチルアミノフルオラン、

2ー(3,6ービス(ジエチルアミノ)ー9ー(oークロルアニリノ)キサンチル安息香酸ラクタム)、

3ージエチルアミノー6ーメチルー7ー(mートリクロロメチルアニリノ)フルオラン、

3ージエチルアミノー7ー(oークロルアニリノ)フルオラン、

3ージブチルアミノー7ー(oークロルアニリノ)フルオラン、

3ー(Nーエチルー Nーアミルアミノ)ー6ーメチルー7ーアニリノフルオラン、

3ー(Nーメチルー Nーシクロヘキシルアミノ)ー6ーメチルー7ーアニリノフルオラン、

3ージエチルアミノー6ーメチルー7ーアニリノフルオラン、

3ー(ジエチルアミノ)ー5ーメチルー7ー(N,Nージベンジルアミノ)フルオラン、

ベンゾイルロイコメチレンブルー、

6'ークロロー8'ーメトキシーベンゾインドリノーピリロスピラン、

6′－ブロモ－3′－メトキシ－ベンゾインドリノ－ピリロスピラン、

3－(2′－ヒドロキシ－4′－ジメチルアミノフェニル)－3－(2′－メトキシ－5′－クロルフェニル)フタリド、

3－(2′－ヒドロキシ－4′－ジメチルアミノフェニル)－3－(2′－メトキシ－5′－ニトロフェニル)フタリド、

3－(2′－ヒドロキシ－4′－ジエチルアミノフェニル)－3－(2′－メトキシ－5′－メチルフェニル)フタリド、

3－(2′－メトキシ－4′－ジメチルアミノフェニル)－3－(2′－ヒドロキシ－4′－クロル－5′－メチルフェニル)フタリド、

3－モルホリノ－7－(N－プロピル－トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、

3－ピロリジノ－7－トリフルオロメチルアニリノフルオラン、

3－ジエチルアミノ－5－クロロ－7－(N－ベンジル－トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、

3－ピロリジノ－7－(ジ－p－クロルフェニル)メチルアミノフルオラン、

3－ジエチルアミノ－5－クロル－7－(α－フェニルエチルアミノ)フルオラン、

3－(N－エチル－p－トルイジノ)－7－(α－フェニルエチルアミノ)フルオラン、

3－ジエチルアミノ－7－(o－メトキシカルボニルフェニルアミノ)フルオラン、

3－ジエチルアミノ－5－メチル－7－(α－フェニルエチルアミノ)フルオラン、

3－ジエチルアミノ－7－ピペリジノフルオラン、

2－クロロ－3－(N－メチルトルイジノ)－7－(p－n－ブチルアニリノ)フルオラン、

3－(N－ベンジル－N－シクロヘキシルアミノ)－5，6－ベンゾ－7－α－ナフチルアミノ－4′－ブロモフルオラン、

3－ジエチルアミノ－6－メチル－7－メシチジノ－4′，5′－ベンゾフルオラン等

本発明において、前記ロイコ染料に対して加熱時に反応してこれを発色させる顕色剤としては、種々の電子受容性物質が適用され、フェノール性物質、有機又は無機酸性物質あるいはそれらの金属塩、芳香族アミド化合物、芳香族尿素化合物等が挙げられ、以下にその具体例を示す。

クレー、活性白土、活性シリカ、ホウ酸、酸化亜鉛、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、4,4′－イソプロピリデンビスフェノール、4,4′－イソプロピリデンビス－(o－クレゾール)、4,4′－イソプロピリデンビス(o－tert－ブチルフェノール)、4,4′－イソプロピリデン－ビス(o－クロロフェノール)、4,4′－シクロヘキシリデンビスフェノール、4,4′－ビスフェノールスルホン、4－ヒドロキシ－4′－クロロージフェニルスルホン、4－ヒドロキシ－4′－イソプロポキシジフェニルスルホン、p－ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、p－ヒドロキシ安息香酸イソブチル、p－ヒドロキシ安息香酸ベンジル、p－ヒドロキシ安息香酸p－クロロベンジル、サリチル酸アニリド、サリチル酸－(o－クロロアニリド)、サリチル酸－(α－トリフロロメチルアニリド)、4－ヒドロキシフタル酸ジメチル、2－ヒドロキシ－3－ナフトエ酸、2－ヒドロキシ－3－ナフトエ酸ベンジル、2－ヒドロキシ－3－ナフトエ酸アニリド、2－ヒドロキシ－3－ナフトエ酸亜鉛塩、塩化亜鉛/アンチピリン錯体、メチレンビス－(オキシエチレンチオ)ジフェノール、4－ヒドロキシフセトフェノン、ノボラック型フェノール樹脂、ノボラック型フェニルフェノール樹脂、ジフェニルチオ尿素、ジ(α－クロロフェニル)チオ尿素、ジ(α－トリフロロメチルフェニル)チオ尿素等。

本発明においては、前記ロイコ染料及び顕色剤を支持体上に結合支持させるために、慣用の種々の結合剤を適宜用いることができ、例えば、ポリビニルアルコール、デンプン及びその誘導体、メトキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸

3元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、イソブチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、ポリアクリルアミド、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン等の水溶性高分子の他、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、スチレン/ブタジエン共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリブチルメタクリレート、エチレン/酢酸ビニル共重合体、スチレン/ブタジエン/アクリル系共重合体等のラテックス等を用いることができる。

また、本発明で用いられる填料としては、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレー、タルク、表面処理されたカルシウムやシリカ等の無機系微粉末の他、尿素ーホルマリン樹脂、デンプン、スチレン/メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂等の有機系の微粉末を挙げることができる。

本発明の感熱記録材料を作るには、紙、合成紙等の支持体上に、前記一般式(I)の化合物、ロイコ染料、顕色剤及び結着剤を主成分とする各々の塗布液を塗布、乾燥を繰返せばよい。

本発明において、ロイコ染料の使用量は、0.2g/m²～1.0g/m²が適当であり、顕色剤の使用量は、0.5g/m²～3g/m²が適当であり、一般式(I)で示される化合物の使用量は、0.5g/m²～5g/m²が適当である。

〔効　果〕

本発明の感熱記録材料は、前記一般式(I)で示される化合物を中間層として用いたことにより、熱印加時に中間層が溶融し、染料と顕色剤が接触し発色が生じるが、光照射すれば該一般式(I)の化合物が、高融点物質に変化し、再び熱印加しても融解せず、ロイコ染料と顕色剤の接触が生じなくなる為、熱による地肌部の再発色が防止できるものである。

〔実施例〕

次に本発明を実施例により更に詳細に説明する。尚、以下で示す部及び%は重量基準である。

実施例1

下記組成の各混合物をそれぞれボールミルで分散してA～D液を調製した。

〔A液〕

3-(N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン	10部
ヒドロキシエチルセルロース10%水溶液	10〃
水	30〃

〔B液〕

ビスフェノールA	30部
p-ベンジルビフェニル	20〃
ポリビニルアルコール10%水溶液	25〃
水	150〃

〔C液〕

炭酸カルシウム	20部
ステアリン酸	2〃
メチルセルロース5%水溶液	22〃
水	60〃

〔D液〕

1-p-エチルフェニル-3-o-ニトロフェニル-プロペン(2)-オン(1)	30部
ヒドロキシエチルセルロース10%水溶液	30部
水	90〃

上記の如くして得られた塗布液を、市販上質紙(坪量 50g/m²)にラボロッドを用いて、まず〔A液〕：〔C液〕＝1：1の混合液を、乾燥染料付着量が0.5g/m²となるよう塗布、乾燥した。次に、〔D液〕：〔C液〕＝1：1の混合液を乾燥付着量が2g/m²となるよう積層塗布乾燥した。

さらに、その上に〔B液〕：〔C液〕＝1：1の混合液を、乾燥固形分量が4.5g/m²となるよう塗布乾燥した後、カレンダー処理をおこない感熱記録材料を得た。

該感熱記録材料を、試作サーマル印字シュミレーターのヘッド入力エネルギーを0.5mJ/dotで印字したところ、発色濃度1.25、地肌濃度0.08のものが得られた。これをSH-1500((株)リコー製 水銀ランプ)で10メモリで露光した後、地肌部を同様に印字したところ、発色濃度0.30、地肌濃度0.09であった。

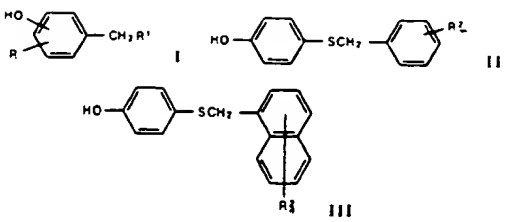
実施例2

実施例1の〔D液〕の1-p-エチルフェニル-3-o-ニトロフェニル-プロペン(2)-オン(1)を、1-o-メチルフェニル-3-o-ニトロフェニル-プロペン(2)-オン(1)に代えた他は、実施例1と同様におこなったところ、発色濃度1.25、地肌濃度0.08のものが得られ、露光後の発色濃度は0.32、地肌濃度は0.09であった。

実施例3

実施例1の〔D液〕の1-p-エチルフェニル-3-o-ニトロフェニル-プロペン(2)-オン(1)を、1-p-イソプロペニル-3-o-ニトロフェニル-プロペン(2)-オン(1)に代えた他は、実施例1と同様におこなったところ、発色濃度1.20、地肌濃度0.08のものが得られ、露光後の発色濃度は、0.25、地肌濃度は0.09であった。

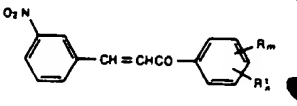
いずれの画像、地肌共数カ月経ても安定な状態を維持していた。



polyol. polyisocyanate, and fine silica particles and overcoated with a compn. contg. 3-*N*-methyl-*N*-cyclohexylamino-6-methyl-7-anilinofluoran and N-100 (Et cellulose) to give a transfer sheet, while a paper support was coated with a compn. contg. 4-benzylphenol, Zn 3,5-dinitrosalicylate, fine silica particles, 4-benzylmercaptophenol, and vinyl acetate-vinyl chloride copolymer to obtain a receptor sheet. A set of the 2 sheets gave high d. images with good lightfastness, moisture resistance, and thermal resistance, and showed good peeling properties.

107: 208976h **Thermal transferring receptor sheets.** Hakiri, Minoru; Shiraishi, Shuhei; Watari, Yuichi (Ricoh Co., Ltd.) **Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62,130,891 [87,130,891]** (Cl. B41M5/26), 13 Jun 1987, Appl. 85/272,763, 03 Dec 1985; 6 pp. The thermal-transfer receptor sheets, for transfer sheets contg. leuco dyes, have an overcoat layer of wax. The receptor sheets provide high-d. images by low thermal energy and uniform-d. images without background stains even after multiple transfers. Thus, a polyester film was coated with a compn. contg. 3'-(*N*-methyl-*N*-cyclohexyl)-amino-6'-methyl-7'-anilinofluoran and ethylcellulose, while a paper support was coated with a compn. contg. benzyl 4-hydroxybenzoate, silica fine particles, and poly(vinyl alc.) and then overcoated with carnauba wax to obtain a receptor sheet. A set of the 2 sheets provided high-d. images with good uniformity and without background stains.

107: 208977j **Thermal recording materials.** Iiyama, Kyotaka; Kurisu, Tokuo (Ricoh Co., Ltd.) **Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62,127,281 [87,127,281]** (Cl. B41M5/18), 09 Jun 1987, Appl. 85/266,848, 27 Nov 1985; 6 pp. Thermal recording materials prepd.



by forming a layer comprising a leuco dye and another layer comprising a color developer on a support have an interlayer contg. ≥1 compd. of the formula I (R, R¹ = H, C1-8 alkyl which may be branched, cycloalkyl, aryl, aralkyl, halo, NO_2; m = n = 0-5). The thermal recording materials prevent recoloration by heating. Thus, a paper support was 1st coated with a compn. contg. 3'-(*N*-methyl-*N*-cyclohexylamino)-6'-methyl-7'-anilinofluoran, $CaCO_3$, stearic acid, and binders, then coated with a compn. contg. 1-*p*-ethylphenyl-3-*m*-nitrophenyl-2-propen-1-one, $CaCO_3$, stearic acid, and binders, and finally coated with a compn. contg. Bisphenol A, *p*-benzylbiphenyl, $CaCO_3$, stearic acid, and binders to give a thermal recording material. The d. of the image and background obtained on the material were 1.25 and 0.08, resp., and 0.3 and 0.09, resp., before and after exposure to UV.

107: 208978k **Print-protecting material.** Akitani, Takashi; Togano, Shigeo; Suzuki, Eiichi; Yamamoto, Mayumi (Canon K. K.) **Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62,130,875 [87,130,875]** (Cl. B41M5/00), 13 Jun 1987, Appl. 85/272,822, 03 Dec 1985; 5 pp. In the title material contg. a substrate and a peelable transfer layer on the substrate, the layer contains a solvent-based thermoplastic and a water-based thermoplastic. The material gives recorded images with good gloss, and water, solvent, and blocking resistance suitable for prints, esp. in ink-jet printing, and shows good adhesion and transferability. Thus, a print-protecting material was prepd. by using a transfer layer comprising S-Lec BLS and Chemipearl V 100 (water-based ethylene-vinyl acetate copolymer).

107: 208979m **Recording method.** Akitani, Takashi; Togano, Shigeo; Suzuki, Eiichi; Yamamoto, Mayumi (Canon K. K.) **Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62,130,876 [87,130,876]** (Cl. B41M5/00), 13 Jun 1987, Appl. 85/272,823, 03 Dec 1985; 7 pp. The recording method uses a protective sheet consisting of a substrate and a transfer layer contg. a solvent-sol. thermoplastic resin and a water-sol. thermoplastic resin, and involves superposing the sheet on the images recorded with liq. ink, application of pressure, and sepn. of the substrate to leave a protective film. The method provides lustrous images resistant to water, solvents, flexing, blocking, and abrasion. Thus, a PET film was coated with a layer of S-Lec BL-S (butyral resin) and another of Chemipearl V-100 (water-sol. ethylene-vinyl acetate copolymer) to obtain the protective sheet, which was applied on images from ink-jet printing. The images showed the described advantages.

107: 208980e **Thermal color-forming recording material.** Yahagi, Masakichi; Obitsu, Takeo; Igaki, Tetsuo; Enotani, Masashi; Kinoshita, Masaaki (Shin Nisso Kako Co., Ltd.) **Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62,130,878 [87,130,878]** (Cl. B41M5/18), 13 Jun 1987, Appl. 85/270,777, 03 Dec 1985; 6 pp. In the title material having a thermal color-forming layer contg. a colorless or light-colored dye, an acidic substance which makes the dye render color upon heating, and a sensitizer, the acidic substance is 4-hydroxy-4'-isopropoxydiphenyl sulfone (I) and the sensitizer is 4-benzylbiphenyl (II). The material shows increased color-forming rate and good stability of colored images. Thus, 3'-*N*-methylcyclohexylamino-6'-methyl-7'-chlorofluoran, I, II, poly(vinyl alc.), clay, and water were stirred to obtain an aq. suspension, which was applied onto a white paper to obtain a recording paper.

107: 208981f **Thermal recording materials.** Maruta, Keiichi; Motosugi, Yukinori; Ichikawa, Akira; Iiyama, Kiyotaka (Ricoh Co., Ltd.) **Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62,140,880 [87,140,880]** (Cl. B41M5/18), 24 Jun 1987, Appl. 85/280,466, 13 Dec 1985; 4 pp. Thermal recording materials, using a coloration reaction between leuco dyes and color developers, contain benzyl 3-chloro-4-hydroxybenzoate (I) as the color developer to exhibit good sensitivity and head-matching properties. Thus, a paper support was coated with a dispersion contg. 3-(*N*-methyol-*N*-cyclohexylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran, $CaCO_3$, I, and oxidized starch to give a high-quality thermal recording paper.

107: 208982g **Multicolor thermal dye-transfer copying materials.** Hasegawa, Tetsuo (Canon K. K.) **Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62,152,789 [87,152,789]** (Cl. B41M5/26), 07 Jul 1987, Appl. 85/292,850, 27 Dec 1985; 7 pp. The title materials have, on a support, a sublimable layer contg. ≥sublimable dyes dispersed in a binder, and a thermal-transfer layer contg. a nonsublimable dye in the binder, in this order. This allows the thermal sublimation of dye(s) onto the thermal-transfer layer, of which transfer produces clear images with different colors according to the thermal energy applied, without produced image lags. Thus, a polyester film was coated with a soln. contg. 10 parts acrylic monomer-styrene resin and 1 part Resin Red TB to form a 5-μ 1st sublimable layer. The 2nd 5-μ sublimable layer was formed by coating a soln. contg. 10 parts Gantrez ES425 (vinyl ether-maleic anhydride copolymer) and 1 part Celes Blue GN. A 5-μ, yellow thermal-transfer layer was then formed by coating 10 parts polyester resin and 2 parts Kayaset Yellow 924. Thermal printing gave clear green images when the thermal energy used was 0.3 mJ/dot, and black images with 0.7 mJ/dot energy. No color lag was obsd.

107: 208983h **Rewritable, heat mode optical memory devices.** Yoshida, Takuji; Morinaka, Akira; Funakoshi, Norihiro (Nippon Telegraph and Telephone Public Corp.) **Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62,160,283 [87,160,283]** (Cl. B41M5/26), 16 Jul 1987, Appl. 86/1,879, 08 Jan 1986; 5 pp. The title optical recording materials have a support, a single-component spiropyran recording layer, and a light-absorbing layer. The materials for reversible photochromic optical recording using laser beams provide increased stability and image contrast. Thus, a 2000-Å layer of 1,3,3-trimethylindolino-6'-hydroxybenzospiropyran was formed on an acrylic disk by vacuum evapn. A 2000-Å Te reflecting layer was then deposited. Heating the colorless disk to 50° turned it to blue (max. absorption 600 nm, reflectance 40%). Total exposure of the blue disk to UV decreased the reflectance (600 nm) to 10%. Recording with 830-nm semiconductor laser beam restored the reflectance to 40%. The heat-mode recording with laser and photon-mode erasure were repeatable.

107: 208984j **Transfer type thermal recording media.** Shimura, Yoshitomo; Kobayashi, Masaaki (Ricoh Co., Ltd.) **Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62,144,994 [87,144,994]** (Cl. B41M5/26), 29 Jun 1987, Appl. 85/285,657, 20 Dec 1985; 5 pp. Thermal-transfer recording media are prepd. by forming a heat-metastable low-viscosity material layer on a heat-resistant support, a 2nd layer which shows tackiness but does not fuse on heating, and an interlayer comprising a substance slightly miscible with both the layers. The thermal recording media provide high-quality images even on paper with low surface smoothness and exhibit good storage stability. Thus, a polyester film was 1st coated with a mixt. of Microcryst. Wax 155f and Hoechst Wax PEV 720, then coated with Versamid 930 (polyamide resin), and finally coated with a compn. contg. Evaflex 420 (ethylene-vinyl acetate copolymer) and C black to give a thermal recording material. The material gave high-quality images on a bond paper and showed improved storage stability compared to a control without the interlayer.

107: 208985k **Transfer type thermal recording media.** Shimura, Yoshitomo; Kobayashi, Masaaki (Ricoh Co., Ltd.) **Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62,144,995 [87,144,995]** (Cl. B41M5/26), 29 Jun 1987, Appl. 85/285,658, 20 Dec 1985; 5 pp. Thermal-transfer recording media are prepd. by forming a heat-meltable low-viscosity material layer on a heat-resistant support and a 2nd layer which shows tackiness but does not fused by heating. Some >80 wt.% of the fusible component in the 1st layer comprises a monoester of a $C_{>20}$ linear satd. fatty acid with a polyhydric alc. (>3 OH groups). The thermal recording media provide high-quality images even on paper with low surface smoothness and exhibit good storage stability. Thus, a polyester film was coated with docosanoic acid monoglyceride and overcoated with a compn. contg. Evaflex 220 (ethylene-vinyl acetate copolymer), Sumitate DB10 (ethylene-vinyl acetate copolymer), and C black to give a thermal recording material giving high-quality images on a bond paper and showing good storage stability.

107: 208986m **Ink-jet receptor materials.** Kono, Shunzo; Mori, Hidemasa; Hida, Michiaki; Ishida, Masahiko; Eto, Naonobu; Akitani, Takashi; Togano, Shigeo; Hikuma, Masahiko; Sakaki, Mamoru; Arai, Ryuichi (Canon K. K.) **Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62,140,876 [87,140,876]** (Cl. B41M5/00), 24 Jun 1987, Appl. 85/281,211, 16 Dec 1985; 11 pp. Image receptor materials for ink-jet recording are prepd. by forming an ink-receiving layer contg. a polymer complex of a basic polymer with rosin-modified maleic acid on a substrate. The image receptor materials exhibit good ink-receiving properties, water resistance, surface gloss, and antiblocking properties and provide high-quality images. Thus, a PVPK-90 [poly(vinylpyrrolidone)] soln. in DMF was mixed with a Harimaci